

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Juli 2005 (07.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/061680 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C10L 3/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/053202

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Dezember 2004 (01.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 59 743.3 19. Dezember 2003 (19.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SYMRISE GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Mühlen-
feldstrasse 1, 37603 Holzminden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MANSFELD, Gerd**
[DE/DE]; Am Büe 1, 37632 Eschershausen (DE). **EIL-**
ERS, Jörg [DE/DE]; Immenweg 1, 37603 Holzminden
(DE).

(74) Anwälte: **STILKENBÖHMER, Uwe** usw.; Postfach 10
60 78, 28060 Bremen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ODORISATION OF FUEL GAS WITH LOW-SULPHUR CONTENT ODORISERS

(54) Bezeichnung: ODORIERUNG VON BRENNGAS MIT SCHWEFELARMEN ODORIERMITTELN

(57) Abstract: The invention relates to the use of a mixture comprising A) at least two different C₁-C₆ alkyl acrylate esters, B) at least one compound of the group of C₁-C₈ mercaptans, C₄-C₁₂ thiophenes, C₂-C₈ sulphides or C₂-C₈ disulphides, C) at least one compound from the group of norbornenes, C₁-C₆ carboxylic acids, C₁-C₈ aldehydes, C₆-C₁₄ phenols, C₇-C₁₄ anisoles or C₄-C₁₄ pyrazines and D) optionally, an antioxidant, for the odorisation of fuel gas with a methane content of at least 60 wt. %. The invention further relates to corresponding fuel gases and methods for odorisation of fuel gases.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird die Verwendung einer Mischung enthaltend A) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester; B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁-C₈-Mercaptane, der C₄-C₁₂-Thiophene, der C₂-C₈-Sulfide oder der C₂-C₈-Disulfide; C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C₁-C₆-Carbonsäuren, der C₁-C₈-Aldehyde, der C₆-C₁₄-Phenole, der C₇-C₁₄-Anisole oder der C₄-C₁₄-Pyrazine; D) gegebenenfalls ein Antioxidans zur Odorierung von Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%. Beschrieben werden ferner entsprechende Brenngase und Verfahren zur Odorierung von Brenngasen.



WO 2005/061680 A1

5

10

15

20

25

30 Symrise GmbH & Co. KG
Mühlenfeldstraße 1, 37603 Holzminden

Odorierung von Brenngas mit schwefelarmen Odoriermitteln

35 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Acrylsäurealkylester-Mischung enthaltend einen geringen Anteil einer schwefelhaltigen Verbindung sowie eine weitere Komponente zur Odorierung von Brenngas, ein Verfahren zur Odorierung von Brenngas sowie Brenngas enthaltend diese Mischung.

40 Die früher zur öffentlichen Gasversorgung verwendeten Stadt- und Kokereigase enthielten intensiv riechende Komponenten und besaßen deshalb einen starken Eigengeruch, so dass austretendes Gas leicht wahrgenommen werden konnte.

- 2 -

Unter Gasodorierung versteht man den Zusatz geruchsintensiver, als Warn- oder Alarmstoffe wirkender Substanzen (Odoriermittel) zu Gasen, die keinen signifikanten Eigengeruch aufweisen, d.h. zu ansonsten im Wesentlichen oder gänzlich geruchlosen Gasen.

5 Erdgas besteht hauptsächlich aus Methan (typische Methangehalte liegen im Bereich 50 bis 99 Gew.-%, meistens im Bereich 60 bis 99 Gew.-% und üblicherweise 80 bis 99 Gew.-%) und kann, je nach Herkunft, daneben unterschiedliche Anteile an Ethan, Propan und höhermolekularen Kohlenwasserstoffen enthalten. Erdgas H (H = High) weist einen Methan-Anteil von 87 bis
10 99,1 Vol% auf, Erdgas L (L = Low) enthält in der Regel 79,8 bis 87 Vol.-% Methan.

Auf Grund seines hohen Reinheitsgrades ist das heute im öffentlichen Netz verwendete, üblicherweise aus Erdgas gewonnene Gas an sich nahezu geruchlos.

15 Wenn Leckagen nicht rechtzeitig bemerkt werden, bauen sich schnell explosionsfähige Gas/Luft-Gemische mit hohem Gefahrenpotenzial auf.

Aus Sicherheitsgründen wird Gas deswegen durch Zusatz von geruchsintensiven Stoffen odoriert. So ist in Deutschland beispielsweise vorgeschrieben, dass alle Gase, welche keinen ausreichenden Eigengeruch besitzen und in
20 der öffentlichen Gasversorgung verteilt werden, nach dem DVGW-Arbeitsblatt G 280 odoriert werden (DVGW = Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.). Diese Odoriermittel sind auch noch in großer Verdünnung wahrnehmbar und rufen auf Grund ihres außergewöhnlich unangenehmen Geruchs wunschgemäß eine Alarmassoziation beim Menschen hervor. Das Odoriermittel muss nicht nur unangenehm und unverwechselbar riechen, sondern
25 vor allem eindeutig einen Warngeruch darstellen. Daher darf der Geruch des odorierten Gases dem Menschen nicht aus dem Alltag, z.B. aus Küche und Haushalt, geläufig sein. In Deutschland werden zurzeit etwa 90 % des Brauchgases mit Tetrahydrothiophen (THT) odoriert (12 - 25 mg / m³); daneben
30 ist auch noch die Odorierung mit Mercaptanen üblich.

- 3 -

Es kann sinnvoll sein, dem Gas über einen längeren Zeitraum eine höhere Odoriermittelmenge zuzusetzen. Bei der sogenannten Stoßodorierung wird dem Gas, im Vergleich zur üblichen Odorierung, eine bis zu dreifache Menge an Odoriermittel zugeführt. Die Stoßodorierung wird beispielsweise bei Inbetriebnahme neuer Netze oder Leitungsabschnitte zur schnelleren Erreichung der Mindest-Odoriermittelkonzentration angewendet oder auch um kleine Undichtigkeiten an der Gasinstallation festzustellen.

THT alleine ist für eine zuverlässige Odorierung von Gas hervorragend geeignet. Im Zuge eines sensibleren Umgangs mit der Umwelt ist jedoch zu beachten, dass bei der Verbrennung derart odorierter Gase in größerem Maße Schwefeloxide als Verbrennungsprodukte anfallen.

Da eine Reduzierung oder Vermeidung von Schwefelverbindungen angestrebt wird, wurden bereits Versuche unternommen, schwefelarme bzw. schwefelfreie Odoriermittel zu entwickeln.

JP-B-51-007481 erwähnt, dass Acrylsäurealkylester wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Butylacrylat bekanntermaßen schwache Odoriereigenschaften für Brenngase aufweisen und diesbezüglich praktisch keine Bedeutung haben. Das Dokument beschreibt und beansprucht Allylacrylat als wirksame Odorierkomponente.

In JP-A 55-104393 ist beschrieben, dass Odoriermittel enthaltend ein Alkin und mindestens 2 Verbindungen gewählt aus einer Gruppe bestehend aus Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Allylmethacrylat, Ethylpropionat, Methyl-n-butytrat, Methyl-iso-butytrat und Prenylacrylat, sowie gegebenenfalls tert.-Butylmercaptan, zur Odorierung von Brenngasen geeignet sind. Die Menge an Odoriermittel liegt gewichtsbezogen bei 50 ppm (mg / kg Gas), bevorzugt bei größer oder gleich 100 ppm. Die besten Ergebnisse bei LPG (Flüssiggas) wurden mit Mischungen umfassend TBM erhalten. Durch Zugabe von 2-Butin (50 ppm) zu einer Mischung aus Methylacrylat (50 ppm), Allylacrylat (100 ppm) und TBM (5 ppm) wurde eine bessere Odorierwirkung erzielt. Das beste Resultat zeigte eine Mischung aus 2-Butin (50 ppm), Allylmethacry-

- 4 -

lat (20 ppm), Methylacrylat (20 ppm), Methyl-n-butyrat (20 ppm), Methyl-isobutyrat (20 ppm), Ethylpropionat (20 ppm) und TBM (5 ppm).

5 In JP-B-51-034841 wurden "Odor-Schwellenwerte" diverser Stoffe ermittelt, wobei n-Valeriansäure, n-Buttersäure, Isobutyraldehyd und verschiedene Methylamine niedrige geruchliche "Odor-Schwellenwerte" aufwiesen. Ethylacrylat oder n-Valeriansäure alleine eingesetzt, auf Grund ihrer geruchlichen Eigenschaften, wirkten nicht ausreichend odorierend. Die optimierte Mischung umfasste 50-90 Gew.-% Ethylacrylat, 10-50 Gew.-% n-Valeriansäure und optional
10 Triethylamin. Die optimierte Mischung umfasste Ethylacrylat, n-Valeriansäure und Triethylamin, wobei diese Mischung gleiche Gewichtsteile an n-Valeriansäure und Triethylamin sowie 30 bis 80 Gew.-% Ethylacrylat enthielt. Eine Mischung bestehend aus 60 Gew.-% Ethylacrylat und je 20 Gew.-% n-Valeriansäure und Triethylamin wurde einem gasförmigen Brenngas mit 10
15 mg/m³ zugesetzt.

Odoriermittel für Brenngase bestehend aus Ethylacrylat (70 Gew.-%) und tert.-Butylmercaptan (30 Gew.-%) sind aus JP-B 51-021402 bekannt. Diese Mischung wurde einem gasförmigen Brenngas in einer Menge von 5 mg/m³ zu-
20 gesetzt.

Geruchsstoffe zur Odorierung von Heizgasen bestehend aus a) 30-70 Gew.-% C₁-C₄-Alkylmercaptanen, b) 10-30 Gew.-% n-Valeraldehyd und/oder Isovaleraldehyd, n-Buttersäure und/oder Isobuttersäure sowie gegebenenfalls c) bis zu 60 Gew.-% Tetrahydrothiophen sind in DE-A 31 51 215 beschrieben. Diese
25 Odoriermittel wurden Heizgas in Mengen von 5-40 mg/m³ zugesetzt.

Mischungen enthaltend a) 1 Gewichtsanteil Dimethylsulfid, b) 0,8-3 Gewichtsanteile tert.-Butylmercaptan und c) 0,1-0,2 Gewichtsanteile tert.-Heptylmercaptan oder 0,05-0,3 Gewichtsanteile tert.-Hexylmercaptan zur O-
30 dorierung von Brenngasen sind aus JP-A 61-223094 bekannt. Diese Mischungen wiesen einen Geruch von tert.-Butylmercaptan auf, der mit dem Geruch von Stadtgas assoziiert wird.

- 5 -

Die Verwendung von Norbornen-Derivaten zur Brenngas-Odorierung ist aus JP-A 55056190 bekannt. LPG wurde mit 40 mg/kg mit einer Mischung aus gleichen Teilen 5-Ethyliden-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornen bzw. mit 50 mg/kg mit einer Mischung aus 80 Gew.-% 5-Ethyliden-2-norbornen und 20 Gew.-% Ethylacrylat versetzt.

Gemische zur Odorierung von Stadtgas enthaltend Norbornen oder ein Norbornen-Derivat und ein Verdünnungsmittel sind in DE-A 100 58 805 beschrieben.

Mischungen von C₄-C₇-Aldehyden und Schwefelverbindungen sind als Odoriermittel in JP-A 50-126004 beschrieben. Die Odorierung von 1 kg Propan wurde mit 50 mg einer Mischung aus 60 Gew.-% Valeraldehyd und 40 Gew.-% n-Butylmercaptan durchgeführt. Valeraldehyd verstärkt dabei den Geruch des n-Butylmercaptans. In ähnlicher Weise wurde 2-Methylvaleraldehyd eingesetzt.

In DE-A 19837066 wurde das Problem der schwefelfreien Gasodorierung mittels Mischungen enthaltend mindestens einen Acrylsäure-C₁-C₁₂-alkylester und eine Stickstoffverbindung mit einem Siedepunkt im Bereich 90 bis 210°C und einem Molekulargewicht von 80 bis 160 gelöst, wobei Mischungen enthaltend mindestens zwei verschiedene Acrylsäurealkylester, bevorzugt sind. Als besonders geeignete Stickstoffverbindungen werden alkylsubstituierte 1,4-Pyrazine beschrieben.

Dass Antioxidantien, insbesondere Phenol-Derivate, zur Stabilisierung von Mercaptan-haltigen bzw. von Alkylacrylat-haltigen Gasodoriermitteln geeignet sind, ist aus US-A 2,430,050 bzw. DE-A 198 37 066 bekannt.

Es wurden alternative schwefelarme Odoriermittel zur Odorierung von Erdgas bzw. hauptsächlich aus Methan bestehenden Brenngasen gesucht, die vorzugsweise in ihren Eigenschaften den bisher bekannten Odoriermitteln überlegen sind, insbesondere in Bezug auf ihren Warngeruch, wobei sowohl neben der Qualität des Warngeruchs auch die Lagerstabilität des Odoriermittels

- 6 -

von Bedeutung ist, damit die Qualität des Warngeruchs auch über einen längeren (Lagerungs)Zeitraum gewährleistet werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Mischung enthaltend

- 5 A) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester;
- B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁-C₈-Mercaptane, der C₄-C₁₂-Thiophene, der C₂-C₈-Sulfide oder der C₂-C₈-Disulfide;
- C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C₁-C₆-Carbonsäuren, der C₁-C₈-Aldehyde, der C₆-C₁₄-Phenole, der C₇-
10 C₁₄-Anisole oder der C₄-C₁₄-Pyrazine;
- D) gegebenenfalls ein Antioxidans

zur Odorierung von Brenngasen mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%.

15 Die Erfindung betrifft zudem ein entsprechendes Verfahren zur Odorierung von Brenngasen mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-% mit erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen. Hierbei wird dem Brenngas eine erfindungsgemäß zu verwendende Mischung zugesetzt. Hinsichtlich bevorzugter Ausgestaltungen vergleiche die Angaben zu den bevorzugten Verwendungen, die entsprechend gelten.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Brenngase mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-% enthaltend die erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen.

25 Das zu odorierende Brenngas weist einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt von mindestens 70 Gew.-% und besonders bevorzugt von mindestens 75 Gew.-% auf.

Die Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester werden vorteilhaft gewählt aus der Gruppe umfassend Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propylester, Acrylsäure-iso-propylester, Acrylsäure-n-butylester, Acrylsäure-

- 7 -

iso-butylester, Acrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäure-n-pentylester, Acrylsäure-iso-pentylester und Acrylsäure-n-hexylester.

5 Bevorzugt sind Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester, insbesondere Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propylester, Acrylsäure-iso-propylester, Acrylsäure-n-butylester und Acrylsäure-iso-butylester. Ganz besonders bevorzugte Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester sind Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester und Acrylsäure-n-butylester.

10 Sofern die erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen zwei Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester aus der Gruppe Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester und Acrylsäure-n-butylester umfassen, liegt das bevorzugte Gewichtsverhältnis von niedermolekularem Acrylsäurealkylester zu höhermolekularem Acrylsäurealkylester im Bereich 9 : 1 - 1 : 9, vorzugsweise im Bereich 7 : 3 - 3 : 7, insbesondere im Bereich 3 : 1 - 1 : 4. Ganz besonders bevorzugt liegt
15 das Gewichtsverhältnis von niedermolekularem Acrylsäurealkylester zu höhermolekularem Acrylsäurealkylester im Bereich 1 : 1 - 1 : 3.

Die Verbindungen aus der Gruppe A) sind in den erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen vorteilhafterweise zu 60-97 Gew.-%, bevorzugt zu 70-95 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 80-95 Gew.-% enthalten.

20 Bei den Mercaptanen kann es sich beispielsweise um Ethylmercaptan, n-Propylmercaptan, Isopropylmercaptan, n-Butylmercaptan, sek.-Butylmercaptan, Isobutylmercaptan, tert.-Butylmercaptan, n-Pentylmercaptan, Isopentylmercaptan, Neopentylmercaptan, n-Hexylmercaptan, Isohexylmercaptan, sek.-Hexylmercaptan, Neohexylmercaptan, tert.-Hexylmercaptan, n-
25 Heptylmercaptan, Isoheptylmercaptan, sek.-Heptylmercaptan, tert.-Heptylmercaptan, n-Octylmercaptan, Isooctylmercaptan, sek.-Octylmercaptan oder tert.-Octylmercaptan handeln.

Bei den Thiophenen handelt es sich vorteilhafter Weise um Thiophene die mit 1 bis 4, bevorzugt mit ein oder zwei, C₁-C₄ Alkyl- und/oder Alkoxygruppen
30 substituiert sind. Bei den Thiophenen kann es sich auch um hydrierte Thiophene handeln, wobei Tetrahydrothiophen bevorzugt ist.

- 8 -

Bei den Sulfiden kann es sich beispielsweise um Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Di-n-propylsulfid, Diisopropylsulfid, Di-n-butylsulfid, Diisobutylsulfid, Ethylmethylsulfid, Methyl-n-propylsulfid, Methylisopropylsulfid, Methylisobutylsulfid, Ethylisopropylsulfid oder Isobutylisopropylsulfid handeln. Bevorzugt sind Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Di-n-propylsulfid, Diisopropylsulfid, Di-n-butylsulfid und Diisobutylsulfid.

Bei den Disulfiden kann es sich beispielsweise um Dimethyldisulfid, Diethyldisulfid, Di-n-propyldisulfid, Diisopropyldisulfid, Di-n-butyldisulfid, Diisobutyldisulfid, Ethylmethyldisulfid, Methyl-n-propyldisulfid, Methylisopropyldisulfid, Methylisobutyldisulfid, Ethylisopropyldisulfid oder Isobutylisopropyldisulfid handeln. Bevorzugt sind Dimethyldisulfid, Diethyldisulfid, Di-n-propyldisulfid, Diisopropyldisulfid, Di-n-butyldisulfid und Diisobutyldisulfid.

Die Verbindungen aus der Gruppe B) sind in den erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen typischerweise zu 1-30 Gew.-%, vorteilhafterweise zu 2-25 Gew.-%, bevorzugt zu 3-15 Gew.-%, und besonders bevorzugt 5-10 Gew.-%, enthalten.

Bei den Norbornenen handelt es sich vorteilhafterweise um solche mit einem Molekulargewicht von kleiner oder gleich 130, bevorzugt sind Norbornen, 2,5-Norbornadien, 5-Ethyliden-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornen.

Bei den Carbonsäuren handelt es sich vorteilhafterweise um Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, Isobuttersäure, n-Valeriansäure, Isovaleriansäure, n-Caprinsäure, Isocaprinsäure oder 2-Methylvaleriansäure.

Bei den Aldehyden handelt es sich vorteilhafterweise um Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, n-Valeraldehyd, Isovaleraldehyd, n-Capronaldehyd, Isocapronaldehyd oder 2-Methylvaleraldehyd.

Bei den Phenolen handelt es sich vorteilhafterweise um substituierte Phenole mit insgesamt ein oder zwei C₁-C₄-Alkyl- und/oder C₁-C₄-Alkoxygruppen. Bevorzugte Phenole sind 3-Methylphenol, 2-Ethylphenol, 4-Ethylphenol, 2-Isopropylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-

- 9 -

Methoxyphenol, 2-Methoxy-4-methylphenol und 2-Methyl-5-isopropylphenol. Besonders bevorzugt sind C₁-C₄-monoalkylierte Phenole.

Vorteilhafte Anisole sind Anisol, 2-Methylanisol, 4-Allylanisol oder 4-Methylanisol.

5 Bei den Pyrazinen handelt es sich vorteilhafterweise um alkylierte und/oder acylierte Pyrazine. Vorteilhafte Pyrazine sind beispielsweise 2-Methylpyrazin, 2-Ethylpyrazin, 2,3-Dimethylpyrazin, 2,3-Diethylpyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin, 2,3-Methylethylpyrazin, 5,2-Methylethylpyrazin, 2,3,5-Trimethylpyrazin, 3,5,2-Dimethylethylpyrazin, 3,6,2-Dimethylethylpyrazin, 5,2,3-Methyldiethylpyrazin, 10 Tetramethylpyrazin, 2,3-Methylacetylpyrazin oder 2-Acetylpyrazin. Bevorzugt sind Pyrazine mit insgesamt ein bis drei, besonders bevorzugt mit insgesamt ein oder zwei, C₁-C₄-Alkyl- und/oder C₁-C₄-Acylgruppen.

Die acylierten Pyrazine sind bevorzugt monoacyliert und weisen besonders bevorzugt eine Acetyl- oder Propionylgruppe auf, dabei bevorzugt sind mono- 15 acetylierte Pyrazine, insbesondere 2-Acetylpyrazin.

Die Verbindungen aus der Gruppe C) sind in den erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen typischerweise zu 0,5-20 Gew.-%, vorteilhafterweise zu 1-10 Gew.-%, bevorzugt zu 1-5 Gew.-%, enthalten.

Vorteilhaft ist ein Gewichtsverhältnis der Komponenten B) zu den Komponenten C) im Bereich von 6 : 1 bis 1 : 3, bevorzugt im Bereich 5 : 1 bis 1 : 2 und 20 besonders bevorzugt 4 : 1 - 1 : 1.

Dem erfindungsgemäß zu verwendenden Odoriermittel können beispielsweise zur Stabilitätserhöhung gängige Antioxidantien als Komponente D) zugesetzt sein bzw. werden. Beispielfhaft sollen genannt werden Vitamin C und Derivate 25 (z.B. Ascorbylpalmitat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin E, Vitamin E - acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin A - palmitat) phenolische Benzylamine, Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure, Sorbinsäure, Hexamethylentetramin, tert.-Butylhydroxytoluol, tert.-Butylhydroxyanisol, α-Hydroxysäuren (z.B. Zitronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), 30 Hydrochinonmonomethylether. Bevorzugte Antioxidantien sind tert.-Butylhy-

- 10 -

droxytoluol (BHT, Jonol), tert.-Butylhydroxyanisol und Hydrochinonmonomethylether.

5 Durch Zugabe von Antioxidantien wird insbesondere eine hohe Lagerstabilität der erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen wie auch des odorierten Erdgases erreicht. Lagerstabilitätstest haben gezeigt, dass der warnende Geruch der erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen über einen Zeitraum von mehr als 5 Monaten bei 40°C (Brutschrank) weitgehend gleich bleibt. Für die erfindungsgemäßen Odoriermittel haben sich tert.-Butylhydroxy-
10 toluol und Hydrochinonmonomethylether als besonders effektiv und gut stabilisierend erwiesen.

Es können einem Odoriermittel auch mehrere Antioxidantien zugesetzt werden. Vorteilhafterweise enthalten die Odoriermittel ein, zwei oder drei Antioxi-
15 dantien, bevorzugt sind ein oder zwei Antioxidantien.

Die Gesamtmenge an Antioxidantien (Komponente D) im Odoriermittel liegt üblicherweise im Bereich 0,01 - 2 Gew.-%, bevorzugt im Bereich 0,02 - 1 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich 0,03 - 0,6 Gew.-%.

20 Die Menge an Odoriermittel bezogen auf das zu odorierende Brenngas liegt typischerweise im Bereich 5 - 100 mg/m³, bevorzugt 5 - 50 mg/m³, besonders bevorzugt 10 - 40 mg/m³ und ganz besonders bevorzugt 12 - 30 mg/m³.

25 Der Warngeruch eines erfindungsgemäß odorierten Erdgases wurde von einer Prüfergruppe auch bei einer Verdünnung von Erdgas in Luft im Bereich 1 : 200 - 1 : 2000 eindeutig wahrgenommen.

30 Durch die Anwesenheit der Komponente C) in den erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen wurde ein besserer Warngeruch erreicht im Vergleich zu Mischungen, die lediglich die Komponenten A) und B) enthielten, siehe dazu auch die Beispiele weiter unten.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von Mischungen enthaltend

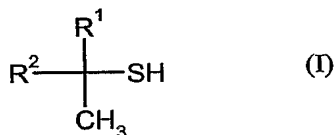
- 11 -

- A) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester;
- B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁-C₈-Mercaptane, der C₄-C₈-Thiophene, der C₂-C₈-Sulfide oder der C₂-C₈-Disulfide;
- 5 C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C₂-C₅-Carbonsäuren, der C₂-C₅-Aldehyde, der C₆-C₁₀-Phenole, der C₇-C₁₀-Anisole oder der C₄-C₁₀-Pyrazine sowie
- D) mindestens ein Antioxidans.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist die Verwendung von Mischungen enthaltend

- 10 A) Acrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester;
- B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe Thiophen, Tetrahydrothiophen, Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Di-n-propylsulfid, Diisopropylsulfid, Dimethyldisulfid, Diethyldisulfid, Di-n-propyldisulfid, Diisopropyldisulfid oder der Mercaptane der Formel (I)

15



wobei

R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, bevorzugt Methyl, und

R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methyl, Ethyl, iso-Propyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet;

20

- C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₂-C₅-Carbonsäuren, der C₃-C₅-Aldehyde, der C₁-C₄-monoalkylierten Phenole;
- D) mindestens ein Antioxidans.

- 12 -

Hierbei bevorzugte Komponenten B) sind die Mercaptane der Formel (I).

Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von Mischungen enthaltend oder bestehend aus

5

- A) Acrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester;
- B) tert.-Butylmercaptan;
- C) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe Propionaldehyd, Isovaleraldehyd, Isovaleriansäure, 2-Ethylphenol, 4-Ethylphenol;
- 10 D) ein oder zwei Antioxidantien.

Mit diesen Mischungen wurde die beste Odorierung des Gases erreicht, der Warngeruch war am stärksten ausgeprägt und wurde eindeutig wahrgenommen.

15

Die am meisten bevorzugte Verbindung der Gruppe C) ist Isovaleriansäure, die am meisten bevorzugten Antioxidantien der Gruppe D) sind Hydrochinonmonomethylether und tert.-Butylhydroxytoluol.

20

Die erfindungsgemäßen Verfahren entsprechen den erfindungsgemäßen Verwendungen insbesondere hinsichtlich der bevorzugten Ausgestaltungen. Weitere Aspekte der Erfindung ergeben sich aus den beigefügten Ansprüchen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Angaben auf das Gewicht.

Es bedeuten:

25

MeAc: Methylacrylat; EtAc: Ethylacrylat; TBM: tert.-Butylmercaptan; IVS: Isovaleriansäure; BHT: tert.-Butylhydroxytoluol.

Beispiel 1

Komponenten A), B) bzw. C) erfindungsgemäß zu verwendender Odoriermittel wurden als Einzelstoffe in Konzentrationen von 10, 25 und 50 mg / m³ Erdgas (Erdgas L; Methan-Gehalt: ca. 85 Vol.-%) geruchlich bezüglich ihres Warngeruchs und ihrer Warnintensität gegen unodoriertes Erdgas (Blindwert) bewertet. Diese Konzentrationen entsprechen den typischen Konzentrationen an Odoriermittel im Erdgas bei üblichen Bedingungen bzw. bei Stoßodorierung. Als Referenz diente odoriertes Erdgas, das die gleichen Konzentrationen an THT enthielt.

Die Versuchsdurchführung erfolgte bei Raumtemperatur (etwa 20°C) derart, dass in einen Gasstrom in einem Rohr das Odoriermittel eindosiert wird. Am Ende dieses 2 m langen Rohres (innerhalb des Rohres erfolgt die Homogenisierung) wird das austretende odorierte Gas von einer Gruppe geschulter Prüfer (8 bis 12 Personen) geruchlich bewertet. Die Bewertung erfolgte auf einer Skala von 1 (sehr schwach / sehr wenig warnend) bis 10 (sehr stark / sehr warnend), die angegebenen Werte sind Mittelwerte. Dem Industriestandard THT wurde dabei der Wert 10 gegeben.

Die Ergebnisse waren für die 3 untersuchten Konzentrationen (10, 25 und 50 mg / m³ Gas) im Wesentlichen gleich. Tabelle 1 zeigt THT und erfindungsgemäß einzusetzende Komponenten A), B) oder C) als Einzelstoffe (also nicht in Form der erfindungsgemäß einzusetzenden Mischung) im Vergleich.

Tabelle 1:

Stoff	Stoff	MeAc	EtAc	Bewertung
Tetrahydrothiophen	100	-	-	10
Acrylsäureethylester		-	100	5
Acrylsäuremethylester		100	-	4,5
Acrylsäure-n-butylester	100	-	-	3,5

- 14 -

Stoff	Stoff	MeAc	EtAc	Bewertung
tert.-Butylmercaptan	100	-	-	7
Propionaldehyd	100	-	-	3
Isovaleriansäure	100	-	-	3,5
Isovaleraldehyd	100	-	-	3,5
2-Ethylphenol	100	-	-	3
4-Ethylphenol	100	-	-	3

Es ist aus Tabelle 1 zu erkennen, dass die einzelnen Komponenten A), B) oder C) keine gute Odorierwirkung zeigen.

Beispiel 2

- 5 Tabelle 2 zeigt die Bewertungen für Mischungen aus zwei Verbindungen des Komponententyps A) mit TBM = tert.-Butylmercaptan (Methylpropanthiol-2,2) als Komponente B); die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Tabelle 2:

EtAc	MeAc	TBM	Bewertung
60,0	40,0	-	6
60,0	39,0	1,0	7
60,0	37,5	2,5	7
60,0	35,0	5,0	7
60,0	32,5	7,5	8

- 15 -

60,0	30,0	10,0	8
55,0	30,0	15,0	7
55,0	25,0	20,0	7
50,0	25,0	25,0	7

Aus Tabelle 2 ergibt sich, dass der Zusatz von TBM eine verbesserte Odorierleistung bewirkte, wobei allerdings noch immer keine sehr gute Odorierung möglich war.

5 **Beispiel 3**

Tabelle 3 zeigt die Bewertungen für Mischungen aus zwei Verbindungen des Komponententyps A) mit IVS = Isovaleriansäure als Komponente C); die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Tabelle 3:

EtAc	MeAc	IVS	Bewertung
60,0	39,0	1,0	7
60,0	37,5	2,5	8
60,0	35,0	5,0	8
60,0	32,5	7,5	7
60,0	30,0	10,0	7
55,0	30,0	15,0	7
55,0	25,0	20,0	6
50,0	25,0	25,0	6

Aus Tabelle 3 ergibt sich, dass der Zusatz von IVS eine verbesserte Odorierleistung bewirkte, wobei allerdings noch immer keine sehr gute Odorierung möglich war.

5 **Beispiel 4**

Tabelle 4 zeigt die Bewertungen für Mischungen aus zwei Verbindungen des Komponententyps A) mit TBM = tert.-Butylmercaptan als Komponente B) und IVS = Isovaleriansäure als Komponente C); die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

10 Tabelle 4:

EtAc	MeAc	TBM	IVS	Bewertung
60,0	36,5	2,5	1,0	8
60,0	32,5	2,5	5,0	8,5
60,0	34,0	5,0	1,0	8,5
60,0	31,0	5,0	4,0	9
60,0	30,0	5,0	5,0	9
60,0	29,0	5,0	6,0	8,5
60,0	33,0	6,0	1,0	9
60,0	31,0	6,0	3,0	10
60,0	29,0	6,0	5,0	9
55,0	31,0	6,0	8,0	8,5

- 17 -

60,0	32,0	7,0	1,0	9
60,0	31,0	7,0	2,0	10
60,0	30,0	7,0	3,0	10
60,0	29,0	7,0	4,0	10
60,0	28,0	7,0	5,0	9
60,0	31,0	8,0	1,0	8,5
60,0	29,0	8,0	3,0	9
60,0	28,0	8,0	4,0	9,5
55,0	30,0	8,0	7,0	8,5
60,0	30,0	9,0	1,0	8,5
60,0	28,0	9,0	3,0	9
60,0	27,0	9,0	4,0	9
60,0	26,0	9,0	5,0	9
55,0	29,0	9,0	7,0	8,5
60,0	29,0	10,0	1,0	8
60,0	26,0	10,0	4,0	8,5
60,0	25,0	10,0	5,0	9
55,0	29,0	10,0	6,0	9
60,0	26,0	12,0	2,0	8,5

- 18 -

55,0	29,0	12,0	4,0	9
55,0	28,0	12,0	5,0	9
55,0	27,0	12,0	6,0	8,5

Tabelle 4 zeigt, dass die Verwendung von Mischungen der Komponenten A), B) und C) hervorragende Odorierleistungen bewirkt.

Beispiel 5

- 5 Zur Untersuchung der Lagerungsstabilität wurden Odoriermittel mit verschiedenen Antioxidantien Erdgas L zugesetzt und das odorierte Erdgas nach bestimmten Zeiträumen bei 40°C Lagerung wie in Beispiel 1 beschrieben geruchlich geprüft. Das Kriterium für die Lagerstabilität war die signifikante geruchliche Übereinstimmung des gelagerten Odoriermittels bzw. des gelagerten
- 10 ten odorierten Gases mit dem ursprünglichen Warngeruch.

Die dem Erdgas zugesetzte Menge an Odoriermittel lag bei 20 mg/m³. Das Odoriermittel bestand aus 60% EtAc abzüglich y% Antioxidans, 31% MeAc, 7% TBM, 2% IVS und y% Antioxidans. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse im Vergleich.

- 15 Einstufung der Lagerstabilität: a = weniger als 6 Wochen; b = maximal 3 Monate; c = maximal 5 Monate; d = mehr als 5 Monate

Tabelle 5:

Antioxidans	y %	Lagerstabilität
kein Antioxidans	-	a
BHT	0,05	b
BHT	0,10	d

- 19 -

BHT	0,30	d
BHT	0,50	d
BHT	1,00	b
Hydrochinonmonomethylether	0,05	d
Hydrochinonmonomethylether	0,10	d
Hydrochinonmonomethylether	0,30	c
Hydrochinonmonomethylether	0,50	c
Hydrochinonmonomethylether	1,00	c

Bei geeigneter Wahl und Dosierung des Antioxidans war selbst nach einer Lagerzeit von mehr als 5 Monaten bei 40°C der Warngeruch immer noch hervorragend wahrnehmbar, sowohl des gelagerten Odoriermittels selbst als auch des odorierten Erdgases.

- 20 -

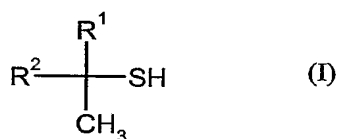
Ansprüche

1. Verwendung einer Mischung enthaltend
 - A) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester;
 - 5 B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁-C₈-Mercaptane, der C₄-C₁₂-Thiophene, der C₂-C₈-Sulfide oder der C₂-C₈-Disulfide;
 - C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C₁-C₆-Carbonsäuren, der C₁-C₈-Aldehyde, der C₆-C₁₄-Phenole, der C₇-C₁₄-Anisole oder der C₄-C₁₄-Pyrazine;
 - 10 D) gegebenenfalls ein Antioxidanszur Odorierung von Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Mischung
 - A) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester;
 - 15 B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁-C₈-Mercaptane, der C₄-C₈-Thiophene, der C₂-C₈-Sulfide oder der C₂-C₈-Disulfide;
 - C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C₂-C₅-Carbonsäuren, der C₂-C₅-Aldehyde, der C₆-C₁₀-Phenole, der C₇-C₁₀-Anisole oder der C₄-C₁₀-Pyrazine sowie
 - 20 D) mindestens ein Antioxidansenthält.
3. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Mischung
 - 25 A) Acrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester;

- 21 -

- B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe Thiophen, Tetrahydrothiophen, Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Di-n-propylsulfid, Diisopropylsulfid, Dimethyldisulfid, Diethyldisulfid, Di-n-propyldisulfid, Diisopropyldisulfid oder der Mercaptane der Formel (I)

5



wobei

R^1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, bevorzugt Methyl, und

10 R^2 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methyl, Ethyl, iso-Propyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet;

- C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C_2 - C_5 -Carbonsäuren, der C_3 - C_5 -Aldehyde, der C_1 - C_4 -monoalkylierten Phenole sowie

- D) mindestens ein Antioxidans

15 enthält.

4. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Mischung

- A) Acrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester;

20 B) tert.-Butylmercaptan;

- C) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe Propionaldehyd, Isovaleraldehyd, Isovaleriansäure, 2-Ethylphenol, 4-Ethylphenol sowie

- 22 -

D) ein oder zwei Antioxidantien

umfasst oder aus diesen Komponenten besteht.

5 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung als Antioxidans tert.-Butylhydroxytoluol oder Hydrochinonmonomethylether enthält.

10 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung enthält:

60 - 97 Gew.-% der Komponente A) und/oder

1 - 30 Gew.-% der Komponente B) und/oder

0,5 - 20 Gew.-% der Komponente C) und/oder

0,01 - 2 Gew.-% der Komponente D).

15 7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung enthält:

70 - 95 Gew.-% der Komponenten A) und/oder

20 2 - 25 Gew.-% der Komponenten B) und/oder

1 - 10 Gew.-% der Komponenten C) und/oder

0,02 - 1 Gew.-% der Komponenten D).

25 8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Komponente B) zu der Komponente C) im Bereich von 6 : 1 bis 1 : 3 liegt.

- 23 -

9. Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%, enthaltend eine Mischung wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert.
- 5 10. Brenngas nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Brenngas Erdgas ist.
11. Verfahren zur Odorierung von Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, dass dem Brenngas eine Mischung zugesetzt wird, wie sie in einem der Ansprüche 1 – 8 definiert ist.
10
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung dem Brenngas in einer Menge von 5 - 100 mg/m³ Gas zugesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/053202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10L3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, API Data, PAJ, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2004/024852 A (SYMRISE GMBH & CO. KG; MANSFELD, GERD; MUELLER, DIRK; TACKE, NADINE) 25 March 2004 (2004-03-25) the whole document	1-12
Y	US 4 487 613 A (YOSHIDA TAKAO ET AL) 11 December 1984 (1984-12-11) column 5, line 50 - column 6, line 30 abstract	1-12
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 159 (C-030), 6 November 1980 (1980-11-06) & JP 55 104393 A (NIPPON ZEON CO LTD), 9 August 1980 (1980-08-09) cited in the application abstract	1-12
	----- -/-- -----	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 April 2005

Date of mailing of the international search report

18/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertin-van Bommel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/053202

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 024 (C-043), 13 February 1981 (1981-02-13) & JP 55 149391 A (RIKEN KORYO KOGYO KK), 20 November 1980 (1980-11-20) abstract -----	1-12
A	FR 754 366 A (IG FARBENINDUSTRIE AG) 6 November 1933 (1933-11-06) page 2, line 20 - line 65 -----	1-12
A	JP 08 060167 A (TOKYO GAS CO LTD; SODA KORYO KK) 5 March 1996 (1996-03-05) abstract -----	1-12
A	DE 198 37 066 A (RUHRGAS AG ; HAARMANN & REIMER GMBH (DE)) 24 February 2000 (2000-02-24) cited in the application column 2, line 20 - line 26; examples -----	1-12
A	KNIEBES D V: "Properties of the human olfactory system" IGT "ODORIZATION III" SYMPOSIUM (1992) PROCEEDINGS 59-72 (1993), 1993, pages 59-72, XP008024485 Fuel Gas Sciences page 66, paragraph 2 - paragraph 3 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/053202

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004024852	A	25-03-2004	DE 10240028 A1 AU 2003267007 A1 WO 2004024852 A1	11-03-2004 30-04-2004 25-03-2004
US 4487613	A	11-12-1984	JP 60092396 A	23-05-1985
JP 55104393	A	09-08-1980	NONE	
JP 55149391	A	20-11-1980	JP 1138315 C JP 57025591 B	11-03-1983 31-05-1982
FR 754366	A	06-11-1933	BE 395734 A DE 596535 C NL 34989 C NL 36219 C	04-05-1934
JP 08060167	A	05-03-1996	JP 3378673 B2	17-02-2003
DE 19837066	A	24-02-2000	DE 19837066 A1 AT 233802 T AU 750863 B2 AU 5730899 A BR 9913053 A CA 2340729 A1 DE 59904474 D1 DK 1109881 T3 EE 200100095 A WO 0011120 A1 EP 1329495 A2 EP 1109881 A1 ES 2189476 T3 HU 0103084 A2 JP 2002523557 T MX PA01001769 A NO 20010691 A PL 346017 A1 PT 1109881 T RU 2226207 C2 SI 1109881 T1 SK 2332001 A3 TR 200100463 T2	24-02-2000 15-03-2003 01-08-2002 14-03-2000 08-05-2001 02-03-2000 10-04-2003 14-07-2003 17-06-2002 02-03-2000 23-07-2003 27-06-2001 01-07-2003 28-11-2001 30-07-2002 04-06-2002 09-02-2001 14-01-2002 31-07-2003 27-03-2004 30-06-2003 11-09-2001 23-07-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C10L3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C10L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, API Data, PAJ, WPI Data, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 2004/024852 A (SYMRISE GMBH & CO. KG; MANSFELD, GERD; MUELLER, DIRK; TACKE, NADINE) 25. März 2004 (2004-03-25) das ganze Dokument	1-12
Y	US 4 487 613 A (YOSHIDA TAKAO ET AL) 11. Dezember 1984 (1984-12-11) Spalte 5, Zeile 50 - Spalte 6, Zeile 30 Zusammenfassung	1-12
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 004, Nr. 159 (C-030), 6. November 1980 (1980-11-06) & JP 55 104393 A (NIPPON ZEON CO LTD), 9. August 1980 (1980-08-09) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1-12
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertin-van Bommel, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 005, Nr. 024 (C-043), 13. Februar 1981 (1981-02-13) & JP 55 149391 A (RIKEN KORYO KOGYO KK), 20. November 1980 (1980-11-20) Zusammenfassung -----	1-12
A	FR 754 366 A (IG FARBENINDUSTRIE AG) 6. November 1933 (1933-11-06) Seite 2, Zeile 20 - Zeile 65 -----	1-12
A	JP 08 060167 A (TOKYO GAS CO LTD; SODA KORYO KK) 5. März 1996 (1996-03-05) Zusammenfassung -----	1-12
A	DE 198 37 066 A (RUHRGAS AG ;HAARMANN & REIMER GMBH (DE)) 24. Februar 2000 (2000-02-24) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 20 - Zeile 26; Beispiele -----	1-12
A	KNIEBES D V: "Properties of the human olfactory system" IGT "ODORIZATION III" SYMPOSIUM (1992) PROCEEDINGS 59-72 (1993), 1993, Seiten 59-72, XP008024485 Fuel Gas Sciences Seite 66, Absatz 2 - Absatz 3 -----	1-12

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/053202

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004024852 A	25-03-2004	DE 10240028 A1 AU 2003267007 A1 WO 2004024852 A1	11-03-2004 30-04-2004 25-03-2004
US 4487613 A	11-12-1984	JP 60092396 A	23-05-1985
JP 55104393 A	09-08-1980	KEINE	
JP 55149391 A	20-11-1980	JP 1138315 C JP 57025591 B	11-03-1983 31-05-1982
FR 754366 A	06-11-1933	BE 395734 A DE 596535 C NL 34989 C NL 36219 C	04-05-1934
JP 08060167 A	05-03-1996	JP 3378673 B2	17-02-2003
DE 19837066 A	24-02-2000	DE 19837066 A1 AT 233802 T AU 750863 B2 AU 5730899 A BR 9913053 A CA 2340729 A1 DE 59904474 D1 DK 1109881 T3 EE 200100095 A WO 0011120 A1 EP 1329495 A2 EP 1109881 A1 ES 2189476 T3 HU 0103084 A2 JP 2002523557 T MX PA01001769 A NO 20010691 A PL 346017 A1 PT 1109881 T RU 2226207 C2 SI 1109881 T1 SK 2332001 A3 TR 200100463 T2	24-02-2000 15-03-2003 01-08-2002 14-03-2000 08-05-2001 02-03-2000 10-04-2003 14-07-2003 17-06-2002 02-03-2000 23-07-2003 27-06-2001 01-07-2003 28-11-2001 30-07-2002 04-06-2002 09-02-2001 14-01-2002 31-07-2003 27-03-2004 30-06-2003 11-09-2001 23-07-2001